



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Obtenção e caracterização de revestimentos hidrofóbicos utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre substratos de alumínio por deposição eletroassistida

Tamara Nalin
216639

Orientador: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira
Co-orientadora: Daiana Guerra Sacilotto

Junho de 2018.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira, obrigada pela confiança, compreensão, oportunidades proporcionadas e ensinamentos.

À Daiana Guerra Sacilotto, por todo apoio para que este trabalho se realizasse, pelo enorme conhecimento repassado e por estar sempre disposta a ajudar.

Aos meus pais e minha irmã, pela torcida, compreensão, carinho, incentivo e por serem meu porto seguro em todos os momentos da vida.

À minha família pela torcida e incentivo.

Aos meus amigos pela compreensão, incentivo e por todos os momentos de alegria.

Aos meus futuros colegas de profissão, pela parceria e apoio em todos os momentos dessa jornada.

Ao pessoal do LACOR, por todo auxílio nos experimentos e pela amizade.

À UFRGS, pelo conhecimento proporcionado.

À Deus, pela proteção.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	10
2.1 Objetivos Gerais	10
2.2 Objetivos específicos.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 Revestimentos hidrofóbicos e super-hidrofóbicos.....	11
3.2 Silanos	14
3.2.1 Classificação e estruturas básicas	15
3.2.2 Tratamentos superficiais em metais	16
3.2.3 Obtenção de filmes de organossilanos pelo processo sol-gel	17
3.2.4 Técnica de deposição eletroassistida	20
3.3 Ângulo de contato e molhabilidade das superfícies	21
3.4 Influência da rugosidade no ângulo de contato.....	22
3.4.1 Modelo de Wenzel	22
3.4.2 Modelo de Cassie-Baxter.....	23
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1 Materiais	25
4.2 Metodologia de preparação das amostras	25
4.2.1 Preparação da superfície	26
4.2.2 Preparação da solução de silano.....	26
4.2.3 Aplicação e cura dos filmes	26
4.2.4 Secagem e cura	27
4.3 Técnicas de caracterização	28
4.3.1 Ângulo de contato	28
4.3.2 Ensaios eletroquímicos.....	28
4.3.3 Ensaios de corrosão acelerada – câmara úmida e névoa salina	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1 Ângulo de contato	30
5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica	31
5.3 Polarização Potênciodinâmica	37
5.4 Câmara úmida	40
5.5 Névoa Salina	41
6. CONCLUSÕES	43
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
8. REFERÊNCIAS.....	45

RESUMO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e o primeiro metal. Devido às combinações de propriedades que apresenta, como baixa densidade, boa maleabilidade, alta condutividade térmica e elétrica e por seu baixo custo, as ligas desse elemento expõe ampla variedade de aplicações.

Superfícies que tem a capacidade de repelir a água, são denominadas como hidrofóbicas. Estas superfícies vêm despertando interesse tanto acadêmico quanto industrial, principalmente pelas características que conferem aos materiais, como: a auto-limpeza, anti-gelo, anti-aderente e anti-corrosivo.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de superfícies hidrofóbicas sobre substratos da liga de alumínio AA5052 através da deposição de viniltrietoxissilano (VTES) por deposição eletroassistida e, consequentemente, o aumento da resistência à corrosão desse material.

Para a reação de hidrólise foi utilizada uma solução com relação percentual silano/água/etanol de 6%/47%/47%. Foram variados parâmetros da rugosidade da superfície pelo processo de jateamento com micropartículas de óxido de alumina comparando-o com o revestimento liso, sem modificações. O filme foi caracterizado por ângulo de contato, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, câmara úmida e névoa salina. Através destas técnicas foi possível avaliar a hidrofobicidade da superfície e a resistência à corrosão dos filmes obtidos.

Os resultados de ângulo de contato demonstram que o aumento da rugosidade da superfície tem influência no aumento do ângulo de contato das amostras, obtendo-se valores deste parâmetro para as amostras jateadas de $108,8^\circ$, em comparação com $82,36^\circ$ para as amostras lisas. Os ensaios eletroquímicos mostraram que o substrato com maior ângulo de contato, apresenta maior resistência à corrosão quando comparado com os demais. No entanto, os ensaios de névoa salina e câmara úmida mostram a fragilidade do filme formado, apresentando elevados graus de corrosão logo no início das verificações.

Conclui-se que o método é eficaz para a obtenção de superfícies hidrofóbicas e para a proteção do metal base contra a corrosão, no entanto, essa barreira não apresenta durabilidade quando em contato, por grandes períodos, com meios corrosivos.

Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração do ângulo de contato em relação a superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas, apresentando ângulos maiores de 90° e 150°, respectivamente.....	11
Figura 2: Representação da formação das partículas de TEOS (a) e o recobrimento destas nanopartículas de VTES (b).....	12
Figura 3: Esquema de preparação das amostras antes do revestimento.....	13
Figura 4: Imagens de micrografias obtidas por MEV do substrato (a) alumínio sem revestimento, (b) alumínio pré-tratado e anodizado, (c) alumínio pré-tratado, anodizado, selado e modificado quimicamente com silano.....	14
Figura 5: (a) mono-silano e (b) bis-silano.....	15
Figura 6: Comportamento típico das taxas de condensação e hidrólise em função do pH da solução.....	18
Figura 7: Variação da espessura do filme obtido em função da concentração de reagente na solução de silano.....	18
Figura 8: Variação na espessura do filme de silano em soluções com diferentes concentrações, com e sem cura.....	19

Figura 9: Formação das pontes de hidrogênio dos silanóis com os hidróxidos do substrato metálico e entre si.....	20
Figura 10: Formação de ligações covalentes, através da eliminação de uma molécula de água.....	20
Figura 11: Ângulo de contato entre um líquido e um sólido.....	21
Figura 12: Classificação das superfícies conforme a molhabilidade.....	22
Figura 13: Ilustração da molhabilidade da superfície descrita pelo modelo de Wenzel (a) e Cassie-Baxter (b).....	23
Figura 14: Fluxograma de preparação das amostras.....	25
Figura 15: Ilustração do corte transversal da célula utilizada para a realização da deposição eletro assistida do revestimento.....	26
Figura 16: Ângulo de contato das amostras sem lisa sem revestimento (BL) (a), jateada sem revestimento (BJ) (b), lisa com revestimento (LR) (c) e jateada com revestimento (d).....	31
Figura 17: Gráficos de Nyquist e Bode em 2h de imersão em NaCl das amostras lisa e jateada sem revestimento.....	32

Figura 18: Gráficos de Nyquist e Bode em 96h de imersão em NaCl das amostras lisa e jateada sem revestimento.....	33
---	----

Figura 19: Gráficos de Nyquist e Bode em 2h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento, lisa com revestimento e jateada com revestimento.....	34
--	----

FIGURA 20: Gráficos de Nyquist e Bode em 24h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento, lisa com revestimento e jateada com revestimento.....	35
---	----

FIGURA 21: Gráficos de Nyquist e Bode em 48h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento e lisa e jateada com revestimento.....	36
---	----

FIGURA 22: Gráficos de Nyquist e Bode em 72h e 96h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento e lisa e jateada com revestimento.....	37
---	----

Figura 23: Amostras após 96h de imersão em NaCl 0,1M a) lisa sem revestimento, b) jateada sem revestimento, c) lisa com revestimento e d) jateada com revestimento.....	37
---	----

Figura 24: Gráfico de Polarização para as amostras sem revestimento imersas em NaCl.....	38
--	----

FIGURA 25: Gráfico de Polarização para as amostras lisas e jateadas com revestimento imersas em NaCl em triplicata.....	39
---	----

Figura 26: Gráfico de Polarização para as amostras com revestimento e lisa sem revestimento imersas e NaCl.....	40
---	----

Lista de tabelas

Tabela 1: Relação de mono-silanos e bis-silanos, funcionais e não funcionais.....16

Tabela 2: Ensaio de Câmara úmida, após 672h de ensaio, em substratos com e sem superfície modificada.....41

Tabela 3: Ensaio de Névoa Salina, após 672h de ensaio, em substratos com e sem superfície modificada.....42

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e o primeiro metal. Encontra-se ampla variedade de aplicações para esse material, devido às combinações de propriedades que este apresenta, como baixa densidade, boa maleabilidade, alta condutividade térmica e elétrica [1] e por seu baixo custo [2]. Além disso, o alumínio é um metal muito reativo, fazendo com que seja facilmente oxidado pelo ar, formando uma camada de óxido em sua superfície, a qual faz com que este obtenha uma alta resistência à corrosão [3].

Para aumentar a proteção de superfícies, tanto de substratos de alumínio quanto de outros metais, revestimentos hidrofóbicos estão sendo intensamente estudados nos últimos anos por serem capazes de alterar as propriedades das superfícies [4]. Para a obtenção deste revestimento, estão sendo desenvolvidos diversos métodos, através de diferentes técnicas e materiais.

Revestimentos à base de silanos são facilmente aplicados, apresentam boas propriedades de barreira e boa adesão no metal, além de fornecerem propriedades hidrofóbicas à superfície. A técnica de silanização, ou seja, o revestimento de um metal através de uma solução com silano, necessita de algumas premissas, como a limpeza da superfície do material a ser revestido bem como a presença de hidroxilas reativas, facilitando a deposição do silano sobre o metal. Com isso, o viniltriétóxisilano está em destaque por seu custo/benefício, quando comparado a outros silanos do mercado.

Neste trabalho, para dar continuidade a estudos sobre o viniltriétóxisilano (VTES), foi utilizado este silano como precursor em uma solução sol-gel contendo água, etanol e silano para a deposição do filme sobre um substrato de liga de alumínio Al5052. Os processos seguidos foram a modificação da superfície através do processo mecânico de jateamento e a deposição eletroassistida do VTES. As técnicas de caracterização utilizadas foram ângulo de contato (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, câmara úmida e névoa salina.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Obtenção de revestimentos hidrofóbicos a base de silanos em substrato de alumínio Al5052 através da técnica de deposição eletroassistida;
- Aumentar a resistência à corrosão da liga de Alumínio.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a influência da rugosidade superficial em relação ao ângulo de contato quando comparado a amostras lisas.
- Avaliar a molhabilidade das amostras estudadas em relação à proteção à corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Revestimentos hidrofóbicos e super-hidrofóbicos

O conceito de hidrofobicidade e superhidrofobicidade decorrem da capacidade de uma superfície repelir a água. A origem da palavra é grega, *hydrophobos*, onde (*hydro* = água e *phobo* = medo). Para que um material seja considerado hidrofóbico, o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície deve ser maior que 90° . Já para que um material seja considerado super-hidrofóbico, esse ângulo de contato deve ser maior que 150° . Na figura 1 está a ilustração dos ângulos de contato formados em cada superfície [5].

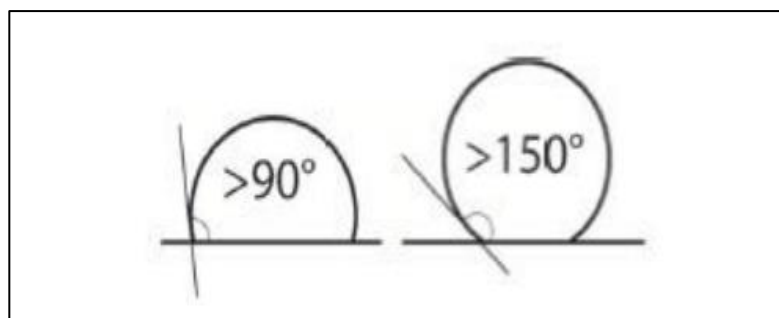


Figura 1: Ilustração do ângulo de contato em relação a superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas, apresentando ângulos maiores de 90° e 150° , respectivamente [5].

Superfícies hidrofóbicas estão cada vez mais despertando interesse por sua ampla possibilidade de aplicações, tanto em pesquisas acadêmicas quanto em tecnologia industrial, devido, principalmente, às propriedades peculiares que estas superfícies apresentam, como: a auto-limpeza, anti-gelo, anti-aderente e anti-corrosivo [2, 3].

Estudos de microscopia eletrônica foram desenvolvidos por biólogos na flor de lótus, típico exemplo de superfície super-hidrofóbica presente na natureza, e foram elaboradas duas teorias para o desenvolvimento das superfícies hidrofóbicas: uma baseada na criação e modificação de uma superfície através de um material de baixa energia superficial, e a outra relacionada a rugosidade das superfícies [7]. Então, foram testadas estas combinações em diversos tipos de materiais, se destacando as superfícies inorgânicas, tais como os metais, alumínio e suas ligas, ferro, cobre, magnésio, zinco [4 – 7] e, em vidros e cerâmicas [12].

Notadamente, uma série de estudos estão sendo desenvolvidos na produção de revestimentos hidrofóbicos em superfícies metálicas, utilizando diversas técnicas de deposição do revestimento. Atualmente, o alumínio e suas ligas são essenciais na pesquisa devido sua abundância na natureza e seu fácil manuseio [9, 10]. Além disso, destaca-se por sua versatilidade e propriedades físicas e mecânicas, unidas ao seu baixo peso específico e alta condutividade elétrica, o que o torna atrativo para diversas áreas da indústria, como a área espacial, de energia, transporte, entre outras [14].

Liang e Hu desenvolveram um revestimento hidrofóbico em um substrato de alumínio, utilizando como precursores os silanos tetraetilortosilicato (TEOS) e viniltriétoxisilano (VTES) a temperatura ambiente [15]. A metodologia de desenvolvimento foi baseada em duas etapas, onde primeiramente ocorre a reação de hidrólise das moléculas de TEOS na solução de amônia, transformando grupos $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ em grupos Si-OH , seguido da polimerização por condensação dessas moléculas. Em seguida, iniciou-se a segunda etapa onde foi realizada a automontagem de partículas de sílica sobre o substrato, através da condensação do TEOS e, após, ocorreu a formação, por reações de hidrólise e condensação do VTES, de nanopartículas de VTES sobre o TEOS, de acordo com a representação na figura 2.

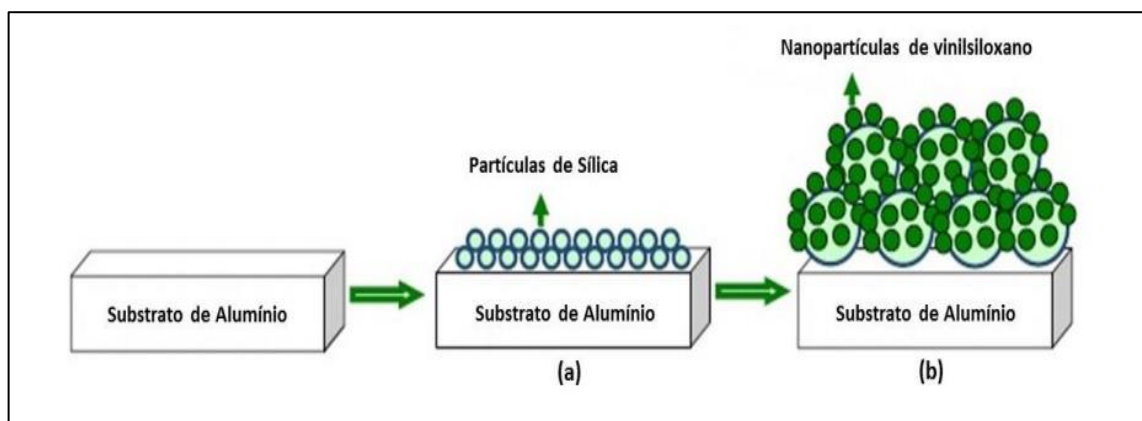


Figura 2: Representação da formação das partículas de TEOS (a) e o recobrimento destas nanopartículas de VTES (b) [15].

Para a preparação da solução, primeiramente foram utilizados os reagentes: TEOS, hidróxido de amônia, etanol e água destilada. Logo, foi realizada a imersão do substrato na solução, previamente descrita, onde o mesmo permaneceu por 4

horas. Esta etapa é responsável pela formação de micropartículas de sílica sob o substrato, baseando-se no método de Stober [16]. Em seguida, foi adicionado o VTES na solução, em quantidade relativa a 1:1 de TEOS, e o sistema permaneceu por mais 3 horas em agitação até a ocorrência da modificação das micropartículas de sílica com a deposição das nanopartículas de VTES. Finalmente, após 7 horas de imersão na solução, o substrato foi lavado para retirada de impurezas e deixado em uma estufa a 60°C durante 2 horas.

Foram realizadas diversas combinações de proporções dos reagentes amônia e etanol, para investigar a real influencia destes na formação do filme. Obteve-se melhores resultados na proporção 0,48 de amônia para etanol, atingindo ângulo de contato, super-hidrofóbico, de 154,9°.

Outro estudo [17] desenvolveu um revestimento super-hidrofóbico através da modificação química e estrutural da superfície. Para isso, foi necessário fazer um pré-tratamento, antes da etapa de anodização, seguindo as etapas da figura 3.

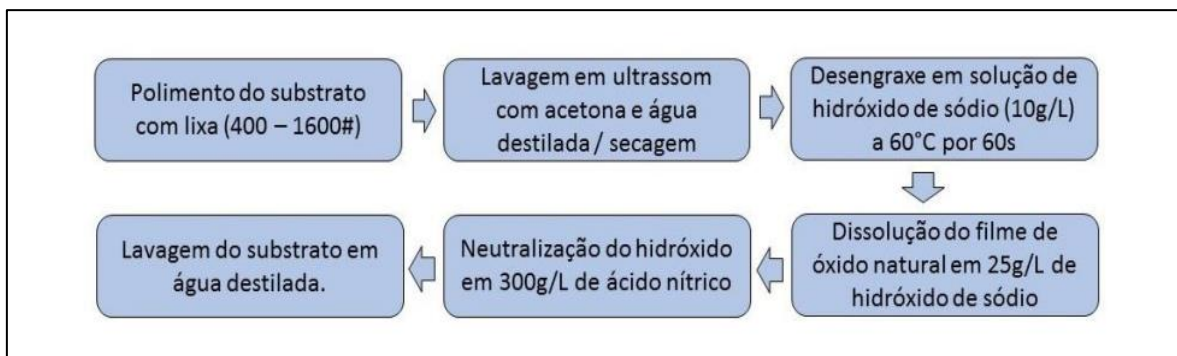


Figura 3: Esquema de preparação das amostras antes do revestimento. [18]

Para a anodização foi aplicada uma intensidade de corrente constante de 2.25A/dm² a temperatura ambiente e sob alta agitação constante, em um banho contendo uma solução de ácido sulfúrico, ácido nítrico e 10g/L de Al³. Em seguida, foi realizada a selagem em uma solução contendo trióxido de cromo, antes da modificação química da superfície. A modificação ocorreu em uma solução, contendo 2% de trietiloctilsilano e etanol, onde permaneceu por 30 minutos, com posterior cura a 150°C por 1 hora [17].

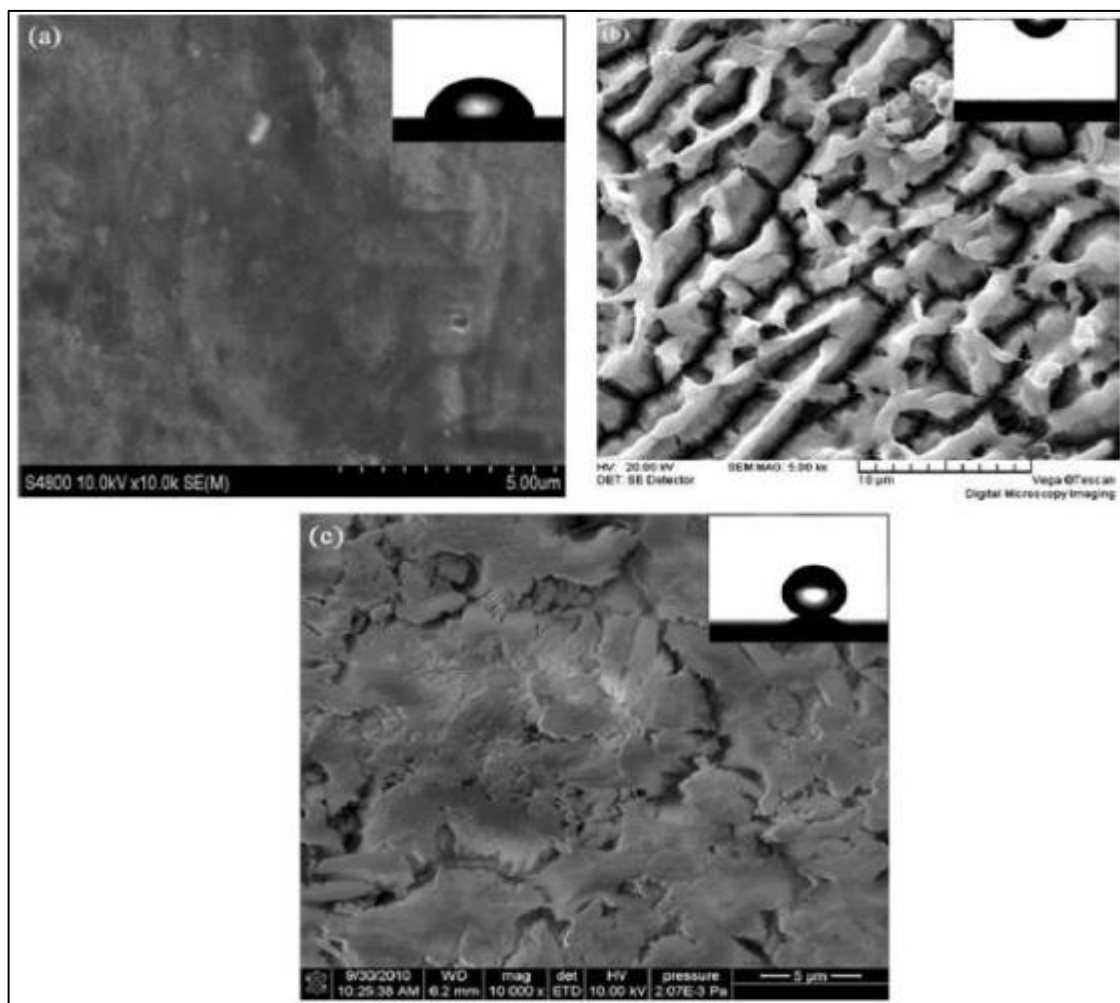


Figura 4: Imagens de micrografias obtidas por MEV do substrato (a) alumínio sem revestimento, (b) alumínio pré-tratado e anodizado, (c) alumínio pré-tratado, anodizado, selado e modificado quimicamente com silano [17].

É possível visualizar na figura 4, o ângulo de contato formado em cada uma das etapas de preparação da superfície até o revestimento super-hidrofóbico. Obteve-se um ângulo de contato de $167,7^\circ$ e os autores do artigo [17] compararam os resultados com substratos lisos.

3.2 Silanos

Silanos são considerados moléculas de caráter híbrido por apresentarem em sua estrutura tanto grupos orgânicos quanto inorgânicos. Cada um dos grupos fornece diferentes propriedades à estrutura final, por exemplo, a parte inorgânica apresenta características cerâmicas, e assim, auxiliam no aumento da resistência e durabilidade, já os grupos orgânicos, que têm características poliméricas, fornecem

maior flexibilidade e densidade [19]. Desta forma, os filmes obtidos através de silanos, conferem uma boa proteção aos materiais metálicos.

3.2.1 Classificação e estruturas básicas

Os silanos possuem fórmula geral $R_3Si(CH_2)_nY$, onde R representa um grupo hidrolisável alcoóxi, como metóxi (OCH_3) ou etóxi (OC_2H_5) e Y um grupo organofuncional, como vinil ($-CH=CH_2$), mercapto ($-SH$) ou amino ($-NH_2$). Os organosilanos são então divididos em dois sub-grupos: os mono-silanos e os bis-silanos [20]. Quando existir simetria na molécula com relação ao grupamento Y, resultará em uma fórmula geral $R_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiR_3$, sendo então chamados de bis-silano. [4]. Já em relação aos mono-silanos, o que os diferenciam é a presença de um átomo de silício e três ou quatro grupos hidrolisáveis, em comparação aos dois átomos de silício e seis grupos alcoóxi hidrolisáveis dos bis-silanos. Na figura 5, está representada a estrutura de um mono-silano e de um bis-silano

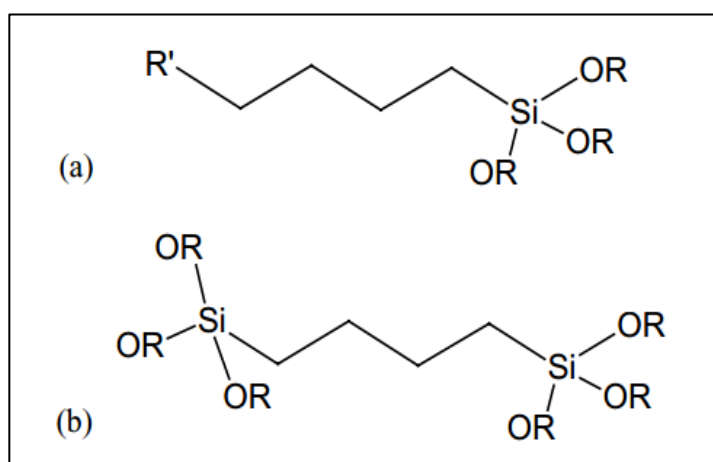


Figura 5: (a) mono-silano funcional e (b) bis-silano não funcional. Adaptado de [18].

Além disso, os organosilanos também podem ser divididos em funcionais ou não-funcionais, decorrente da presença, ou não, de um grupo organofuncional reativo [18,19]. Por exemplo, caso o grupo Y não seja um grupo organofuncional mas, seja um grupo hidrolisável, o silano será considerado não funcional. Ou seja, para que seja considerado um silano funcional, é necessário que o grupo Y seja um grupo organofuncional e hidrolisável [23]. São demonstrados alguns exemplos de mono-silanos e bi-silanos na tabela 1.

Tabela 1: Relação de mono-silanos e bis-silanos, funcionais e não funcionais [18].

Organoalcoxisilanos (abreviação)	Fórmula
Mono-silanos funcionais	
Viniltriacetoxissilano (VTAS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$
Viniltrietoxissilano (VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Viniltrimetoxissilano (VTMS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ -Aminopropiltrietoxissilano (γ -APTES)	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -Mercaptopropiltrietoxissilano (MPTMS)	$\text{SH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Glicidoxipropiltrietoxissilano (GPTMS)	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Metacriloxipropiltrietoxissilano (MPS)	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Mono-silanos não funcionais	
Metiltrietoxissilano (MTMS)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltrietoxissilano (MTES)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-silanos funcionais	
Bis-(trimetoxissililpropilamino) (Bis-amino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-(trietoxissililpropiltetrasulfide) (Bis-sulfur ou BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-silanos não funcionais	
Bis-1,2-(trietoxissililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Neste trabalho, o mono-silano, VTES, funcional, foi utilizado para a elaboração do revestimento hidrofóbico, devido sua baixa energia superficial e também pela relação entre seu custo e desempenho quando comparado a outros silanos do mercado.

3.2.2 Tratamentos superficiais em metais

O tratamento superficial é essencial para que haja uma boa adesão do silano ao substrato metálico [21] e este é responsável pela eliminação de óleos, graxas e óxidos da superfície. A limpeza é feita através de tratamentos químicos ou mecânicos e solventes.

Os tratamentos químicos podem ser através de soluções alcalinas, ácidas ou neutras. Este tratamento deve ser precedente à aplicação do revestimento ou na etapa que anteceda qualquer outra modificação da superfície. Bajat et.al [24] demonstraram em seu estudo relevante melhora nos tratamentos com o uso de soluções alcalinas, pois este proporciona o aumento de hidroxilas na superfície metálica, tornando-a mais ativa. Além disso, outros estudos ainda demonstram que

limpezas com soluções ácidas ou neutras não favorecem ao aumento de hidroxilas na superfície e ainda podendo diminuir a adesão do revestimento ao substrato [25].

3.2.3 Obtenção de filmes de organossilanos pelo processo sol-gel

O processo de sol-gel pode ser descrito como a formação de uma estrutura reticulada de óxidos através da reação de condensação de precursores moleculares em um líquido, formando uma solução coloidal [26]. Existem duas principais formas de preparar as reações sol-gel: a inorgânica e a orgânica, sendo a última, a mais utilizada.

As etapas de condensação sucedem da seguinte maneira:

- 1) Hidrólise do precursor;
- 2) Condensação e polimerização dos monômeros, formando cadeias e partículas;
- 3) Crescimento das partículas;
- 4) Aglomeração das estruturas poliméricas e formação de uma estrutura reticulada que se estendem por todo o meio líquido [26].

O meio líquido mais utilizado para o revestimento a base de organossilanos, por sol-gel, é a solução hidroalcoólica. O álcool é adicionado nesta, com a função de estabilização do silano [27].

Em uma solução de organossilanos, na presença de água, as reações de condensação e hidrólise acontecem simultaneamente, no entanto, existem vários fatores que influenciam na velocidade, como a concentração da solução, o pH e a temperatura da solução, fazendo então, com que seja possível controlá-las.

Na figura 6 está demonstrado o comportamento típico das taxas de condensação e hidrólise de uma solução em função do pH. Nas extremidades de cada gráfico de hidrólise e de condensação, estão demonstrados os pontos onde a taxa de cada reação é maior, ou seja, ocorrem mais rapidamente. Então, por exemplo, nos valores de pH igual a 2 ou 7 (que é o pH neutro), as reações de condensação ocorrem mais rapidamente e as de hidrólise mais lentamente. Já para os valores de pH igual a 4,5 e 10, as reações de hidrólise ocorrem em taxas maiores, sendo então favorecidas. [27].

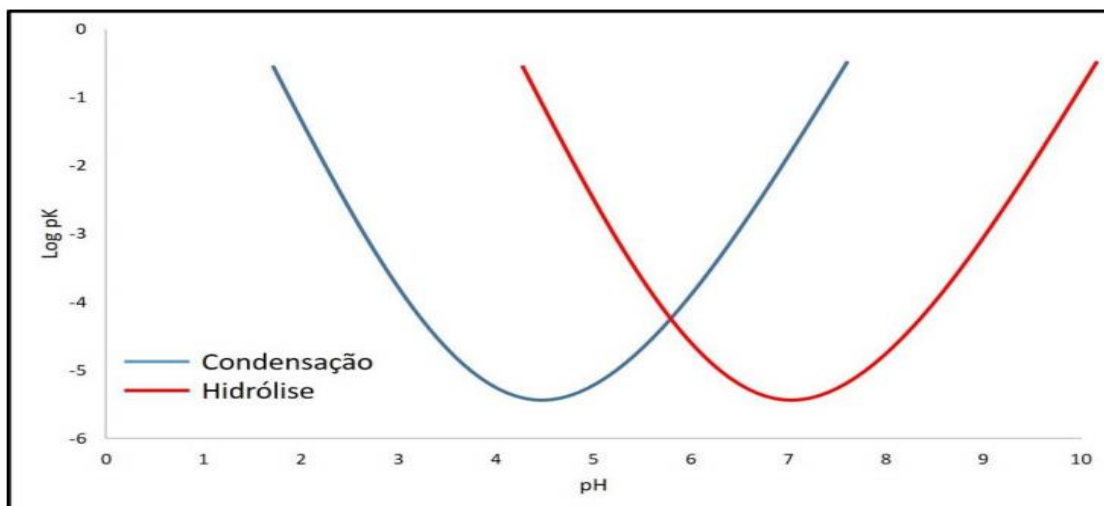


Figura 6: Comportamento típico das taxas de condensação e hidrólise em função do pH da solução. [22].

Na figura 7 é mostrada a relação entre a concentração de silano utilizada no preparo da solução e a espessura obtida, considerando-se como variável a concentração de silano entre 2 a 10%.

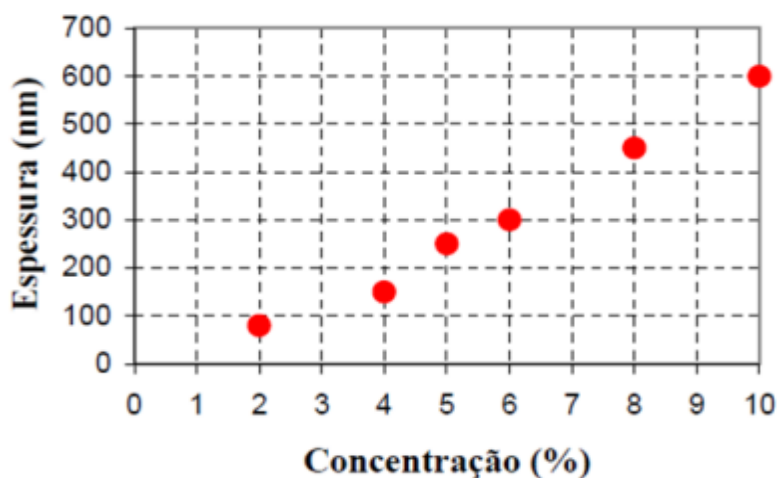


Figura 7: Variação da espessura do filme obtido em função da concentração de reagente na solução de silano [18].

No que se refere à concentração, esta tem influência direta na espessura do filme formado. Estudos mostram que quanto maior a concentração, maior será a espessura do filme formado, como mostrado na figura 7, permitindo uma melhor cobertura do substrato, e consequentemente, maior resistência à corrosão. Além disso, Franquet et. al [28] demonstram que o aumento desse parâmetro na solução faz com que haja a formação de uma camada mais densa, como mostrado na figura

8, onde é demonstrada a influência da concentração de silano em função da espessura da camada.

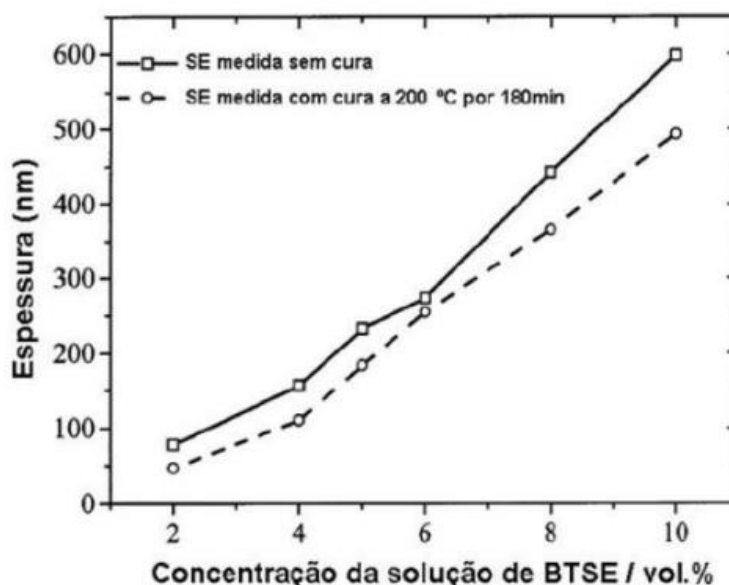


Figura 8: Variação na espessura do filme de silano em soluções com diferentes concentrações, com e sem cura [18].

Para a formação de um bom revestimento, sem defeitos, deseja-se, primeiramente, a geração de um número suficiente de grupos hidrolisados na solução. Para isso, deve-se ajustar o pH desta, no qual favoreça as reações de hidrólise do organossilano. Assim, ocorre a deposição das moléculas hidrolisadas sobre o substrato metálico, como mostrado na figura 9. Esta etapa de deposição do revestimento acontece quando o substrato é imerso na solução hidrolisada, ocorrendo a formação de ligações de pontes de hidrogênio entre os grupos silanóis e as hidroxilas que estão aderidas na superfície do substrato metálico [29], sendo fundamental a presença de hidroxilas para a formação de um bom revestimento. Sendo assim, peças metálicas que passam por um desengraxe alcalino, acabam por formarem um revestimento de maior qualidade [22].

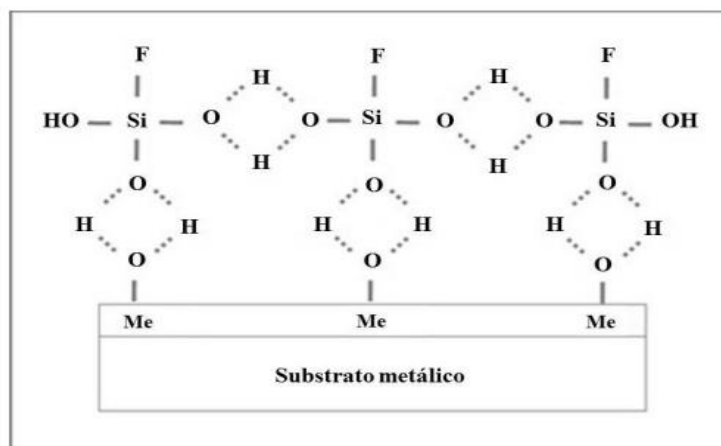


Figura 9: Formação das pontes de hidrogênio dos silanóis com os hidróxidos do substrato metálico e entre si [23].

A última etapa para obtenção do filme é a submissão do substrato ao processo de cura. Durante esse processo ocorrem reações de condensação com liberação de moléculas de água e as pontes de hidrogênio são transformadas em siloxano e metalosiloxano [22]. Na figura 10 são mostradas as reações de condensação no processo de cura, a partir da liberação de uma molécula de água, bem como a ligação entre os silanóis [30].

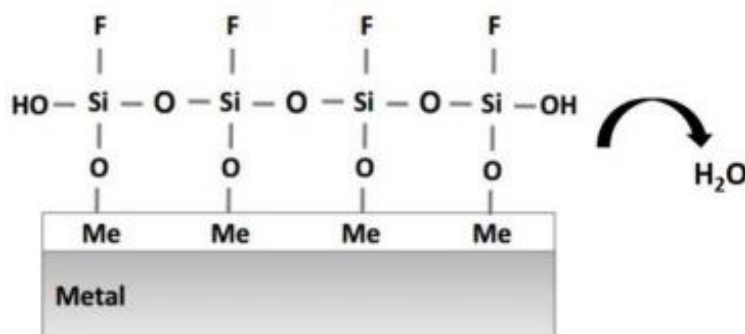
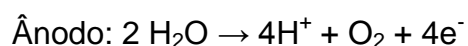
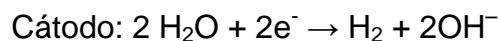


Figura 10: Formação de ligações covalentes, através da eliminação de uma molécula de água [23].

3.2.4 Técnica de deposição eletroassistida

A técnica de deposição eletroassistida, proposta inicialmente em 1999 por Shacham, Avnir e Mandler [31], baseia-se na formação de íons OH^- a partir da eletrólise da água em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho é a peça a ser revestida. Abaixo estão descritas as reações envolvidas:



Estas reações elevam o pH próximo ao substrato, devido a geração dos íons OH^- , favorecendo as reações de condensação naquela região da célula e facilitando a formação de filmes mais espessos [31].

Esta técnica é muito utilizada para fins industriais devido as várias vantagens que apresenta, como maior uniformidade da deposição, maior aderência, maior resistência à corrosão, entre outras [21].

3.3 Ângulo de contato e molhabilidade das superfícies

Define-se molhabilidade pela tendência de o líquido se espalhar ou não sobre uma superfície. Quando uma gota entra em contato com uma superfície sólida, têm-se a formação de três interfaces: sólido/líquido, líquido/vapor e sólido/vapor. O ângulo teta é medido entre a superfície sólida e a tangente formada na superfície do líquido como apresentado na Figura 11 [32].

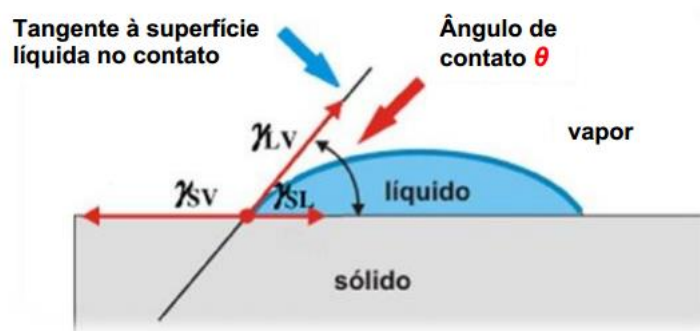


Figura 11: Ângulo de contato entre um líquido e um sólido [18].

A equação de Young fornece uma definição teórica do ângulo de contato Θ , considerando a superfície sólida livre de qualquer rugosidade, que é descrito pela razão entre a diferença de energia livre de superfície do sólido/vapor com a energia livre de interface do sólido/líquido e pela energia livre de superfície do líquido/vapor.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 1})$$

Assim, através da medida de ângulo de contato, pela equação de Young, é possível estabelecer a molhabilidade da superfície [33]. A distinção dos graus de molhabilidade estão descritos na figura 12.



Figura 12: Classificação das superfícies conforme a molhabilidade [33].

3.4 Influência da rugosidade no ângulo de contato

Elevadas hidrofobicidades são alcançadas quando da combinação da composição química de baixa energia livre superficial e da rugosidade presente no substrato. O efeito da rugosidade em uma superfície pode ser descrito através de dois modelos teóricos, de Wenzel e Cassie-Baxter [34].

3.4.1 Modelo de Wenzel

Wenzel define que a rugosidade é um parâmetro que induz o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície. Nesse modelo há o contato total da gota com a superfície, ou seja, a gota penetra em todas as cavidades presentes nesta [35], como pode ser observado na figura 13.

$$\cos \theta = \frac{r (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad (\text{Equação 2})$$

O modelo matemático de Wenzel, descrito na equação 2, onde o ângulo θ é o mesmo definido na equação de Young para uma superfície lisa, e r é o fator de

rugosidade da superfície, onde $r = 1$ descreve uma superfície perfeitamente lisa e $r > 1$ uma superfície rugosa.

3.4.2 Modelo de Cassie-Baxter

Cassie-Baxter define em seu modelo que a gota rola facilmente sobre a superfície devido a pequena área de contato formada entre a gota e a superfície sólida. Além disso, menciona que a superfície não é molhada completamente pela gota, devido à presença de ar entre os picos e vales da superfície rugosa [36], como pode ser observado na figura 13.

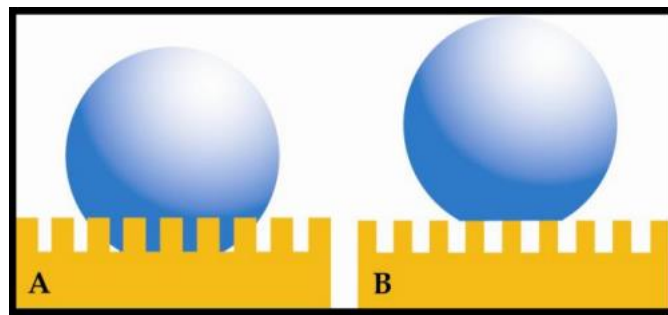


Figura 13: Ilustração da molhabilidade da superfície descrita pelo modelo de Wenzel (a) e Cassie-Baxter (b) Adaptado de [18].

Esse modelo matemático tem a formação de duas interfaces, entre o líquido e a superfície, que são: a interface líquido/sólido e a líquido/vapor. Logo, o ângulo de contato entre elas, é dado pela soma de contribuições de cada uma das interfaces, como mostrado na equação 3.

$$\cos \theta = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo f_1 e f_2 as frações que compõem a superfície da fase 1 e 2, respectivamente, θ_1 e θ_2 o ângulo de contato formado com as respectivas fases, sendo a fase 1 o sólido e a fase 2 o ar e θ o ângulo de contato aparente.

Existem também outras maneiras de fazer a verificação do ângulo de contato, a partir da equação (3). Define-se que quando uma gota d'água fica em contato com as superfícies tanto do sólido quanto do ar que está contido entre as rugosidades,

numa superfície hidrofóbica, ocorre a formação do ângulo Θ_E igual a 180° . Sendo f_2 , a fração de ar com a qual a gota está em contato, conclui-se:

$$\cos\theta = f_1 \cdot \cos\theta_1 - f_2 \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo assim, se as frações que compõem as superfícies, f_1 e f_2 , e que possuem os respectivos ângulos, θ_1 e θ_2 , forem iguais, então:

$$\cos\theta = f(1 - \cos\theta) - 1 \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo f , a fração total com a qual a gota está em contato.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nessa seção serão apresentados os materiais utilizados na produção das amostras bem como a metodologia empregada para desenvolver o revestimento hidrofóbico e as caracterizações.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para a confecção das amostras estão descritos a seguir:

- Chapas de liga de alumínio AA5052, tamanho médio 7x4 cm.
- Viniltrietoxisilano (VTES) 96% - Aldrich Chemistry;
- Desengraxante Saloclean 667N – Klintex® Insumos industriais LTDA;
- Álcool Etílico P.A. 97% - Synth;
- Ácido Acético Glacial P.A. 100% - Synth;
- Água DI (água deionizada);
- Abrasivo Renfert Óxido de Alumínio 110 μm – Renfert

4.2 Metodologia de preparação das amostras

Na figura 14 está demonstrado o fluxograma de preparação das amostras, o qual será descrito no decorrer deste trabalho.

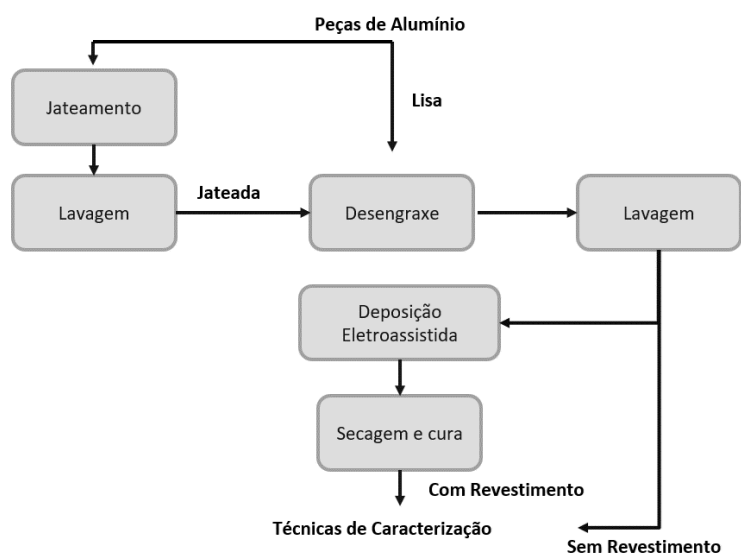


Figura 14: Fluxograma de preparação das amostras.

4.2.1 Preparação da superfície

Inicialmente, as amostras de alumínio AA5052 passaram pelo processo de jateamento abrasivo, utilizando partículas de óxido de alumínio 110 μm , para conceder o efeito da rugosidade. Em sequência, todas as amostras foram lavadas em água corrente e detergente comercial. Para o desengraxe das amostras, foi realizada a imersão destas em uma solução alcalina durante 5 minutos a uma temperatura de 65°C. Esse desengraxe também tem a função de ativação da superfície, ou seja, auxiliar na formação dos grupos hidroxilas no substrato. Em seguida, as amostras foram lavadas com água corrente e água deionizada e secadas com jato de ar quente.

A etapa de revestimento do substrato ocorreu apenas após concluída a preparação da superfície. As amostras sem revestimento, denominadas de “Branco”, estavam prontas para a caracterização nessa etapa.

4.2.2 Preparação da solução de silano

A solução de silano foi preparada na proporção volumétrica de 47% de água deionizada, 47% de etanol e 6% de VTES. A mistura foi realizada através da agitação constante, a temperatura ambiente, onde permaneceu 24 horas em agitação para a hidrólise das moléculas do silano. Nesta etapa, espera-se que os três grupos etóxi presentes na molécula do viniltrietoxisilano (VTES) transformam-se em hidroxilas (OH) a fim de favorecer a ligações com o substrato metálico através das pontes de hidrogênio.

4.2.3 Aplicação e cura dos filmes

Utilizando-se a solução hidrolisada de silano, a deposição eletroassistida foi realizada através do potenciostato, Autolab PGSTAT 302 que é controlado pelo software Nova 2.0. Nesta etapa foi utilizado uma célula eletroquímica, construída em acrílico transparente, utilizando três eletrodos. É apresentado na figura 15 o esquema da célula utilizada.

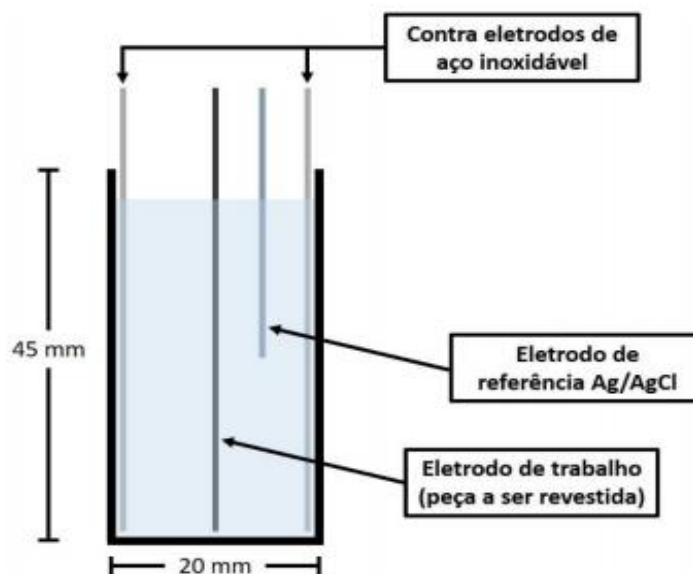


Figura 15: Ilustração do corte transversal da célula utilizada para a realização da deposição eletroassistida do revestimento [37].

Onde, a peça a ser revestida é o eletrodo de trabalho, as duas placas de aço inoxidável AISI 316, posicionadas em paralelo com a amostra de AA5052, tem a função de contra eletrodos e um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência.

As dimensões da célula utilizada são 6,5 x 5,5 x 3 cm.

Foi aplicado um único valor de sobrepotencial para as amostras, de -0,8V. A escolha deste se deu pelos resultados dos estudos já realizados com essa técnica e material [37].

O procedimento utilizado na realização da deposição eletroassistida do VTES consiste em: montagem da célula, medida do potencial em circuito aberto (OCP) por 60 segundos, aplicação do sobrepotencial desejado por 180 segundos e retirada da peça. Após as amostras foram direcionadas para a etapa de secagem e cura.

4.2.4 Secagem e cura

Esta etapa foi realizada em estufa a 150°C durante 60 minutos, para a remoção completa dos líquidos e cura do revestimento.

4.3 Técnicas de caracterização

Após terminada a preparação, iniciou-se a caracterização das amostras através dos procedimentos descritos a seguir.

4.3.1 Ângulo de contato

A verificação do ângulo de contato foi realizada através da deposição de gotas de água sobre a superfície em estudo utilizando o equipamento disponibilizado no laboratório LACOR e o software Surftens 4.5. Com esse resultado, foi possível avaliar a molhabilidade do substrato quando da presença de rugosidade e/ou revestimento. Os resultados apresentados neste trabalho foram calculados através da média de 5 gotas em pontos diferentes de cada amostra.

4.3.2 Ensaios eletroquímicos

Para a caracterização das amostras, foram realizados dois ensaios eletroquímicos: a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e a Polarização Potenciodinâmica. Ambos ensaios, foram realizados utilizando o equipamento Potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, operado pelo software Nova 2.0 e uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde a amostra é o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência é um eletrodo de Ag/AgCl e o contra-eletrodo de platina. A solução utilizada foi de NaCl 0,1M (pH = 6,0) com 0,636cm² de área da amostra exposta ao eletrólito e uma gaiola de Faraday para isolar o sistema e evitar interferências externas no sinal.

As medidas do ensaio de EIE foram realizadas após 2 horas de estabilização do potencial de circuito aberto (OCP), utilizando sinal senoidal de 10mV e faixa de frequência variando entre 10⁴ e 10⁻¹ Hz. As amostras foram monitoradas nos intervalos de 2, 24, 48, 72 e 96 horas em contato com o eletrólito.

A polarização potenciodinâmica foi realizada após 5 minutos de estabilização do OCP e o intervalo de varredura foi de -0,4V a +0,5V com velocidade de varredura de 10mV.s⁻¹.

4.3.3 Ensaios de corrosão acelerada – câmara úmida e névoa salina

Foram monitorados dois ensaios de corrosão acelerada: ensaio em câmara úmida e em névoa salina. O ensaio em câmara úmida seguiu as normas regulatórias ASTM D2247 e NBR 8095 em ambiente 100% úmido a 38°C. O ensaio de névoa salina foi realizado segundo as normas ASTM B117 e NBR 8094 e as amostras são expostas a um ambiente 100% úmido em uma câmara fechada, contendo uma solução 5% em massa de NaCl a 35 °C. As amostras foram acompanhadas no período de 672 horas.

Os critérios para avaliação de corrosão utilizados no laboratório de análise foram: B = corrosão branca, onde B0 – perfeito; B1 – pontos em área localizadas; B2 – pontos em geral; B3 – área localizadas; B4 – parcial; B5 – total.

Todos os ensaios desse trabalho foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que possui acreditação no CGECRE (Inmetro)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato e seus respectivos resultados estão representadas na figura 16. Observa-se que as superfícies jateadas apresentaram um ângulo de contato maior em relação as superfícies lisas. Essa influência da rugosidade na medida do ângulo de contato, pode ser explicada através das teorias de Wenzel e Cassie-Baxter [29, 30]. Além disso, nota-se uma expressiva diferença na molhabilidade da superfície quanto a presença de silano em comparação às amostras sem revestimento.

Utilizando a análise do ângulo de contato das amostras sem revestimento (amostras brancas) podemos notar que ambas superfícies apresentam comportamento hidrofílico, como está demonstrado na figura 16 (a) e 16 (b), apresentando ângulos de $38,85^\circ$ e $72,06^\circ$, respectivamente. Quanto ao ângulo de contato da superfície lisa sem revestimento (BL), podemos avaliar a eficiência do desengraxante alcalino, sabendo-se que quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade da superfície, melhor o desengraxante.

Observando-se o ângulo de contato da amostra lisa com revestimento (LR), que está representada na figura 16 (c), pode-se afirmar a efetividade do revestimento, obtendo-se uma melhoria de $43,51^\circ$ no ângulo de contato quando comparada com a amostra lisa sem revestimento. No entanto, a aplicação isolada desse revestimento não foi suficiente para obtenção de uma superfície hidrofóbica.

Em relação à análise da amostra jateada com revestimento (JR), pode-se notar que esta apresenta o maior valor de ângulo de contato dentre as demais amostras, apresentando o ângulo de contato igual a $108,8^\circ$, como mostrado na figura 16 (d). Isso reforça o fato de que a combinação entre a rugosidade e o revestimento de baixa energia superficial torna-se um cenário ideal para a formação de superfícies hidrofóbicas [15].

Estudo anterior avaliou o valor de ângulo de contato, utilizando o mesmo revestimento do presente trabalho, em amostras de aço inoxidável AISI204 obtidas através da técnica dip-coating. Os resultados obtidos nesse estudo foram superiores, alcançando valores de $130,2^\circ$ *versus* $108,8^\circ$ encontrado no presente

trabalho. Este menor valor pode estar relacionado às técnicas distintas utilizadas para deposição do silano ou pelos parâmetros utilizados na técnica de deposição do presente trabalho, em comparação ao estudo de Sacilotto e Ferreira [18].

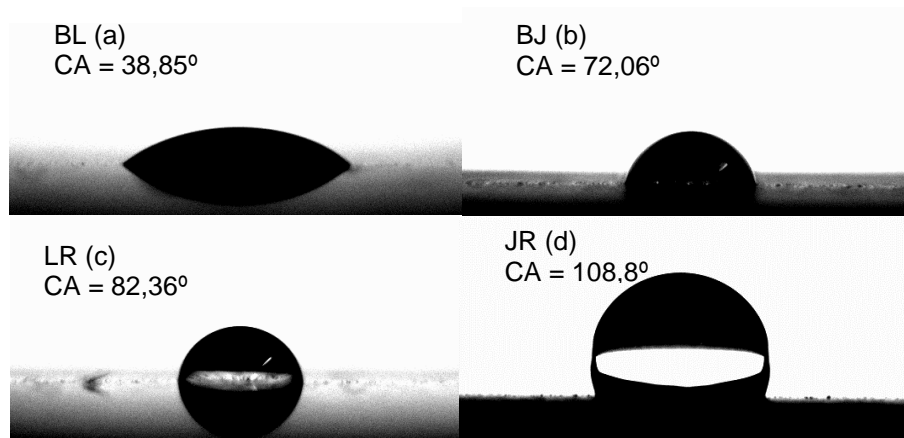


Figura 16: Ângulo de contato das amostras sem lisa sem revestimento (BL) (a), jateada sem revestimento (BJ) (b), lisa com revestimento (LR) (c) e jateada com revestimento (d).

5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizado para avaliar o desempenho da resistência a corrosão dos revestimentos hidrofóbicos em amostras da liga de alumínio AA5052.

Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas antes do início do ensaio de EIE até a estabilização do potencial da amostra em NaCl 0,1M.

O diagrama de Nyquist mostrado na figura 17, mostra os resultados obtidos para as amostras BL e BJ, ambas sem revestimento, após 2 horas em contato com o eletrólito para estabilização do potencial. Pode-se notar que a amostra BL apresenta maior resistência total em comparação a amostra BJ. Sabe-se que o jateamento de superfícies metálicas a torna mais ativa, implicando na diminuição da resistência devido a modificação e/ou a retirada do óxido de alumínio (camada passivadora) tornando-a mais ativa quando em contato o eletrólito.

Utilizando o gráfico de Bode, nota-se que em ambos os gráficos, as amostras sem revestimento, apresentam comportamentos semelhantes. Entretanto, a amostra BL mostra-se ligeiramente mais resistente à corrosão, apresentando maior ângulo de fase.

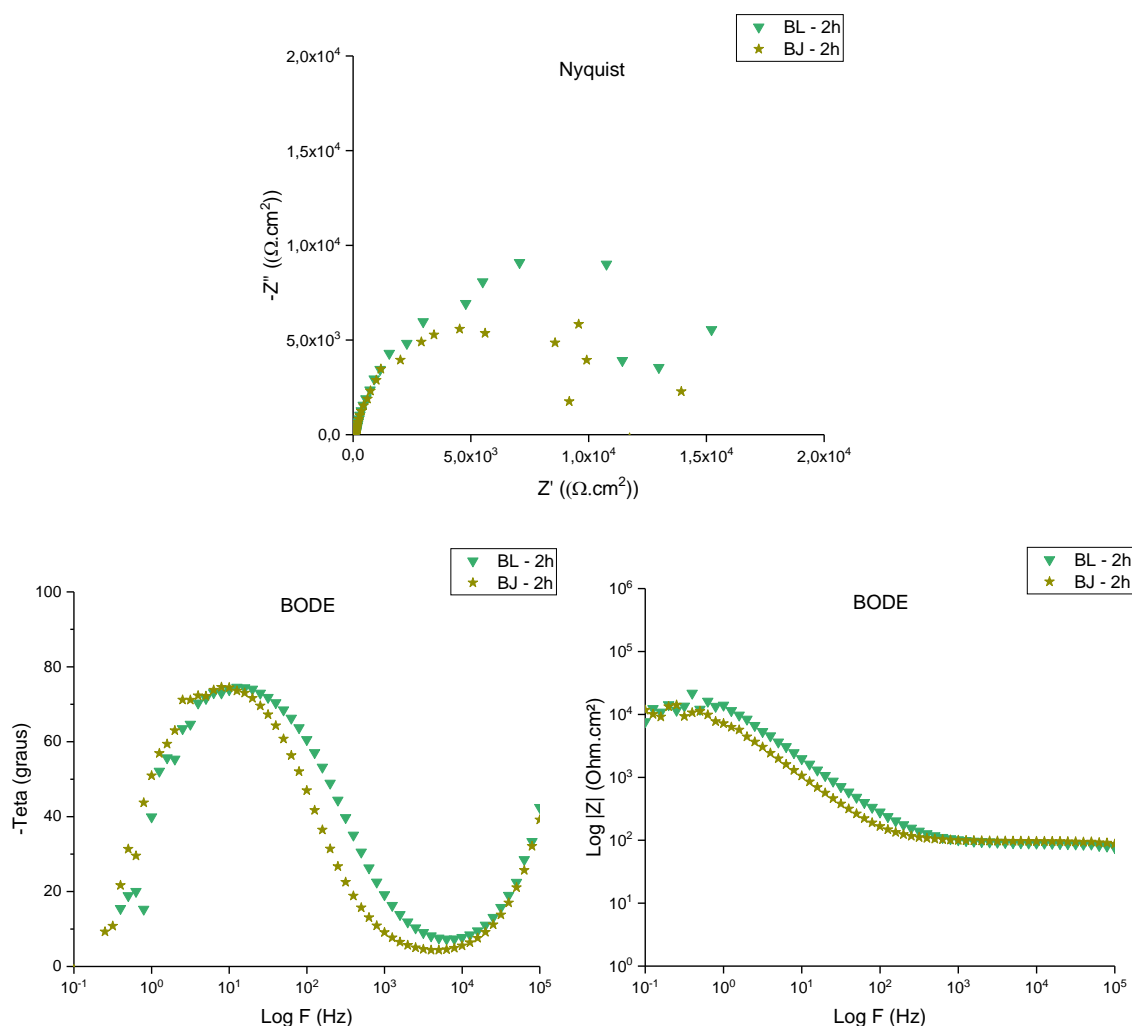


Figura 17: Gráficos de Nyquist e Bode em 2h de imersão em NaCl das amostras lisa e jateada sem revestimento.

Observou-se um comportamento semelhante das amostras BL e BJ durante todas as análises realizadas em 24h, 48h, 72h e 96h. A figura 18 apresenta o gráfico obtido após 96 horas de imersão no eletrólito. Pode-se notar que houve um aumento na resistência total de ambas as amostras. Esse resultado pode ser consequência da formação de uma camada passivadora proveniente da corrosão do Alumínio.

A partir do gráfico de Bode podemos notar que o ângulo de fase máximo para ambas amostras apresenta o mesmo comportamento, no entanto o ângulo de fase mostra-se superior para a amostra BL, o que demonstra sua maior resistência à corrosão quando comparada à amostra BJ.

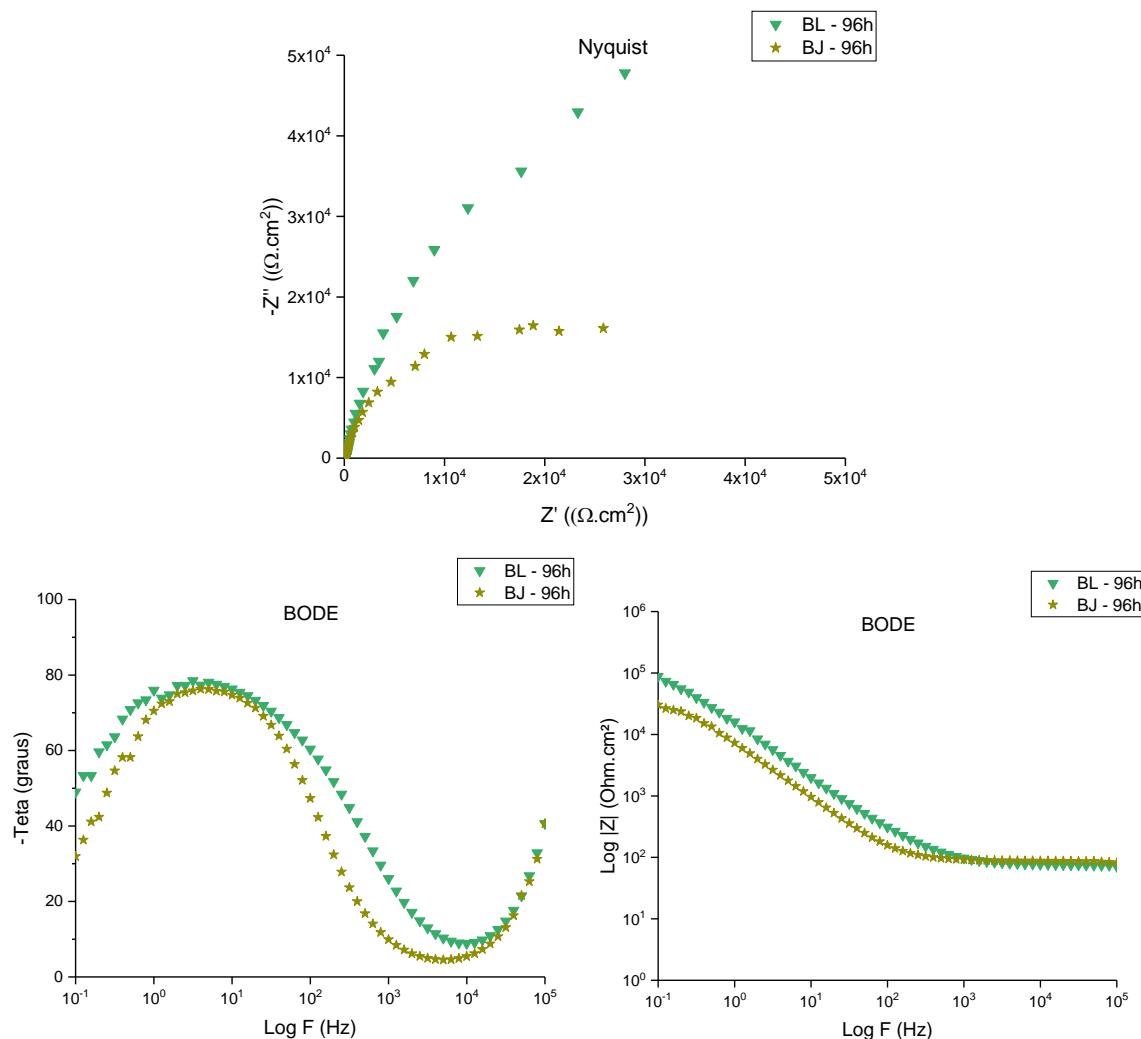


Figura 18: Gráficos de Nyquist e Bode em 96h de imersão em NaCl das amostras lisa e jateada sem revestimento.

Na figura 19 estão demonstrados os gráficos das amostras lisas e jateadas com revestimento após 2h de contato com o eletrólito. Observou-se que a amostra lisa com revestimento (LR), apresentou um desempenho inferior de resistência total em relação à amostra jateada com revestimento (JR).

Através do gráfico de Bode, nota-se que as reações estão ocorrendo em ângulos e frequências diferentes. A frequência da reação para a amostra LR ocorre entre 10^4 a 10^5 Hz, em contrapartida a amostra JR ocorre em frequências bem menores, em torno de 10^0 , mostra-se mais protetora do que as amostras LR e BL.

Utilizou-se a amostra BL para fins de comparação, por apresentar maior resistência à corrosão em relação à jateada. No entanto, quando se compara os substratos em 2 horas de contato com o eletrólito, qualquer amostra com revestimento hidrofóbico aponta melhores resultados em resistência à corrosão

quando comparado à amostra sem revestimento. Além disso, notou-se que esse parâmetro aumentou tanto em função do aumento do ângulo de contato, quanto em relação à homogeneidade do revestimento. Sendo assim, a amostra JR foi a que apresentou melhores resultados de impedância após 2 horas de contato com o eletrólito.

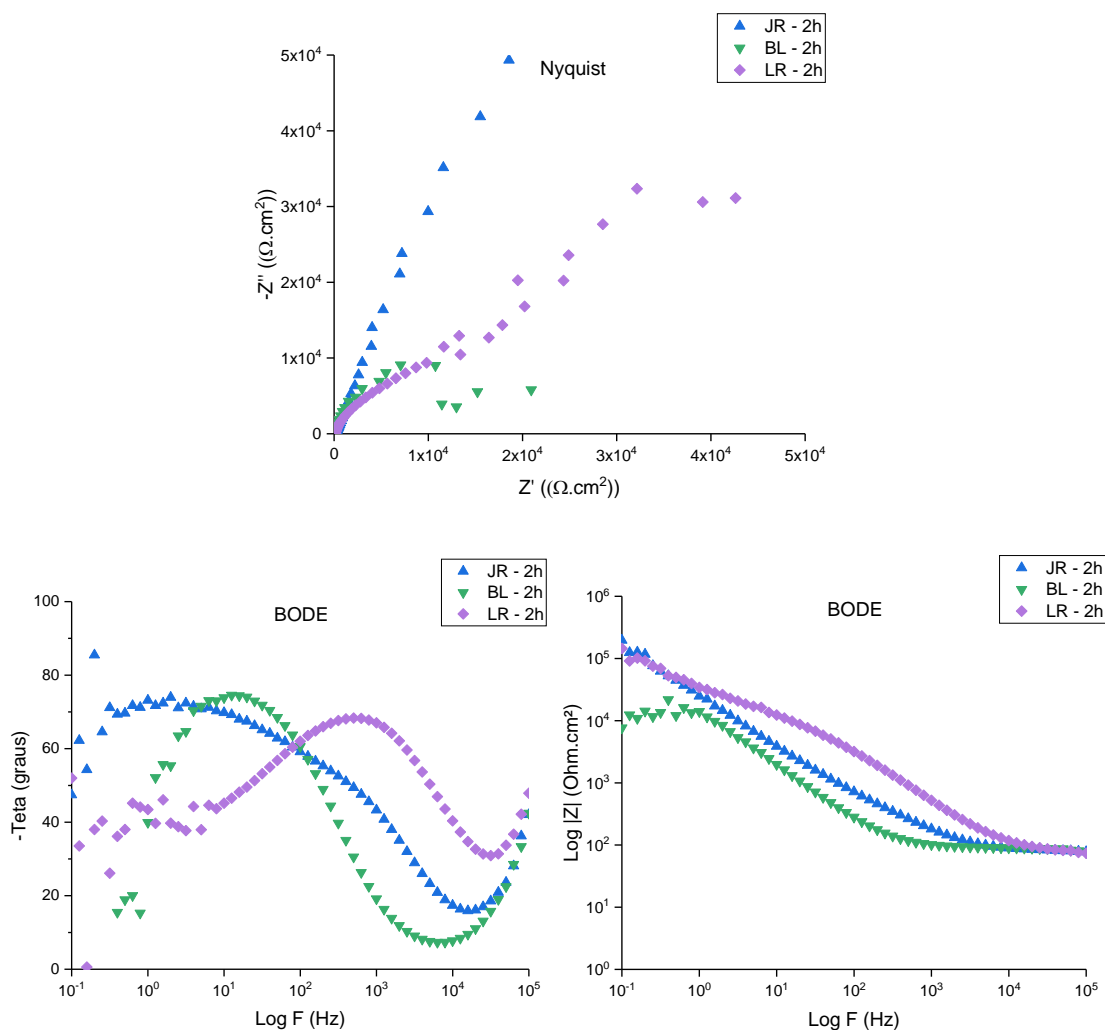


Figura 19: Gráficos de Nyquist e Bode em 2h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento, lisa com revestimento e jateada com revestimento.

A figura 20 mostra os gráficos de Nyquist e Bode das análises realizadas 24 horas após a imersão da amostra no eletrólito. Comparando os resultados obtidos com a figura 17, nos gráficos de Nyquist, observa-se que a amostra LR apresenta uma redução na resistência à corrosão conforme o tempo de exposição ao eletrólito. Além disso, conforme a diminuição da resistência, com o gráfico de Bode nota-se a

queda do ângulo de fase da amostra, passando de 70° para 60° . A amostra JR permanece com melhores resultados de resistência à corrosão em 48h.

Para a amostra BL exposta ao eletrólito por 24h (figura 20), quando comparada à exposição por 2h (figura 17), observou-se aumento da resistência total da mesma, aumentando de $2 \times 10^4 \text{ Ohm.cm}^2$ para $4,5 \times 10^4 \text{ Ohm.cm}^2$. Ainda entre os resultados da amostra BL, foi encontrado um aumento do ângulo de fase para a análise em 24h, comparado com o resultado verificado em 2h. Esses resultados podem ser consequência da formação de uma camada passivadora do alumínio, quando este é exposto a um ambiente corrosivo.

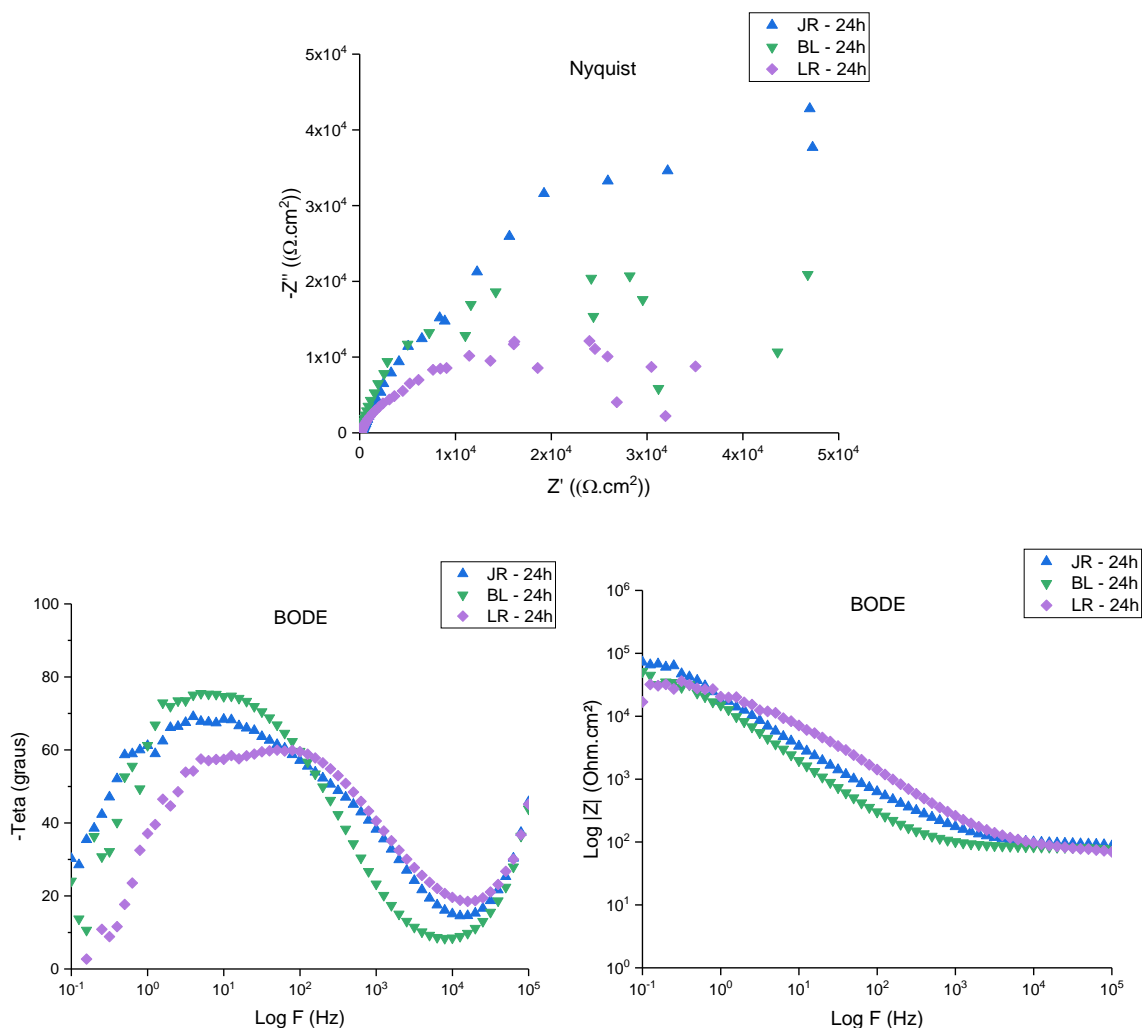


Figura 20: Gráficos de Nyquist e Bode em 24h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento, lisa com revestimento e jateada com revestimento.

A figura 21 apresenta os resultados das análises realizadas em 48 horas. Observou-se que a superfície JR apresentou uma relevante variação na resistência

total quando comparada à amostra LR, que tem queda menos abrupta. Outro estudo [18] menciona esta diferença e aponta como uma das causas, a irregularidade da superfície, uma vez que o processo de jateamento é feito manualmente, podendo apresentar diferença de rugosidade em um mesmo substrato. Sendo assim, o local de análise influencia na hidrofobicidade da amostra e, conseqüentemente, na resistência à corrosão.

Outro ponto observado, foi o aumento na resistência à corrosão da amostra BL.

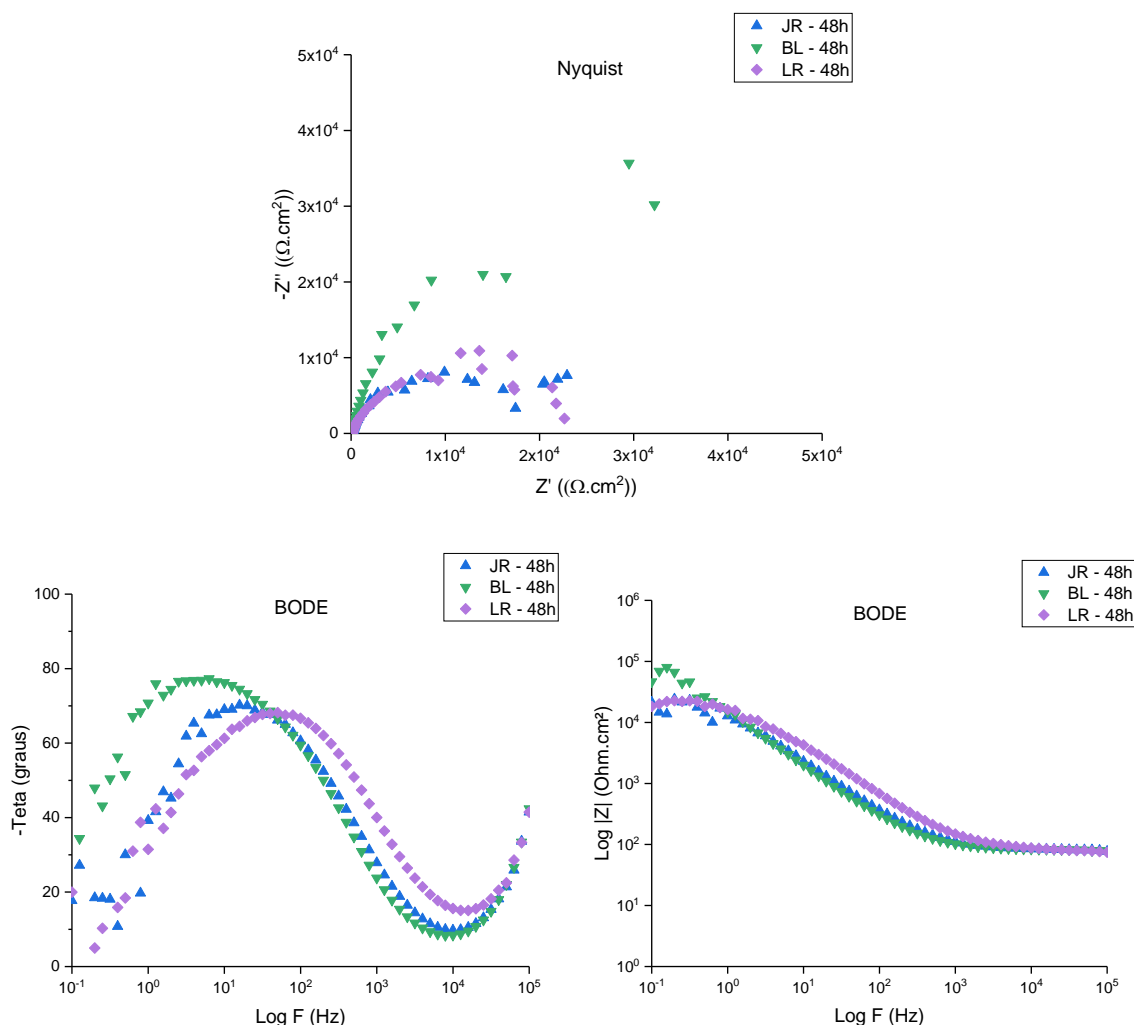


Figura 21: Gráficos de Nyquist e Bode em 48h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento e lisa e jateada com revestimento.

Com os gráficos Nyquist de 72h e 96h, que estão representados na figura 22, podemos observar que após 48h as amostras LR e BL mantêm o mesmo comportamento em relação a resistência à corrosão. Pode-se então dizer que essas amostras são estáveis em função do aumento de tempo de imersão no eletrólito.

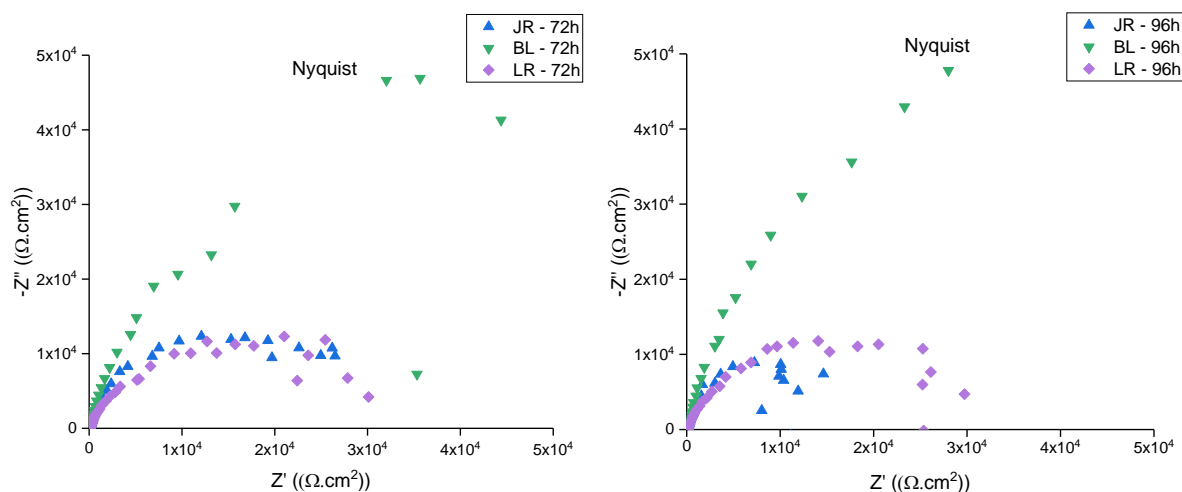


Figura 22: Gráficos de Nyquist e Bode em 72h e 96h de imersão em NaCl das amostras lisa sem revestimento e lisa e jateada com revestimento.

Na figura 23 estão demonstradas as amostras após 96h de imersão em NaCl 0,1M.

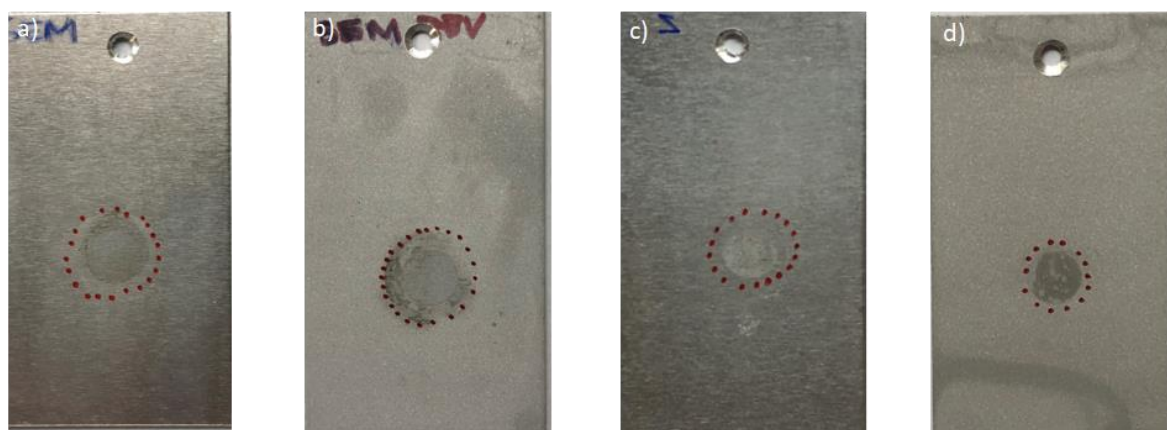


Figura 23: Amostras após 96h de imersão em NaCl 0,1M a) lisa sem revestimento, b) jateada sem revestimento, c) lisa com revestimento e d) jateada com revestimento.

5.3 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas para as amostras através do ensaio em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com solução de NaCl 0,1M. A figura 24 apresenta as curvas de polarização para as amostras sem revestimento BL e BJ. Observa-se que a amostra BL apresenta densidade de corrente de corrosão inferior a amostra BJ, uma vez que a superfície jateada torna o substrato mais ativo.

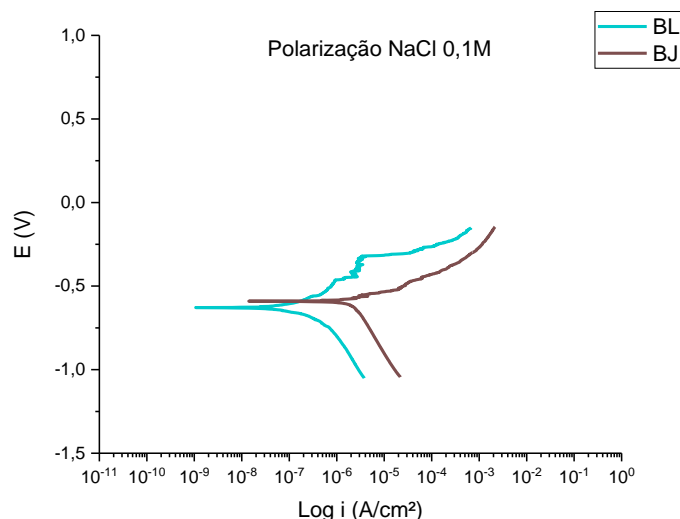


Figura 24: Gráfico de Polarização para as amostras sem revestimento imersas em NaCl.

Assim como nos resultados de impedância, foi utilizada apenas uma amostra para fins de comparação. Na figura 25 estão representados os resultados das amostras lisas e jateadas com revestimento em triplicata. Pode-se observar que as amostras lisas com revestimento seguem o mesmo comportamento, com poucas variações de densidade de corrente de corrosão e de potencial de corrosão. Já para as amostras jateadas, devido ao processo de jateamento ser manual, acaba havendo formação de superfícies irregulares, o que influencia nos resultados e por isso foi selecionada a amostra com melhor desempenho. O ensaio de polarização foi realizado nas mesmas amostras que os ensaios de impedância, no entanto, em locais distintos destes substratos e este foi realizado 7 dias após a preparação das amostras.

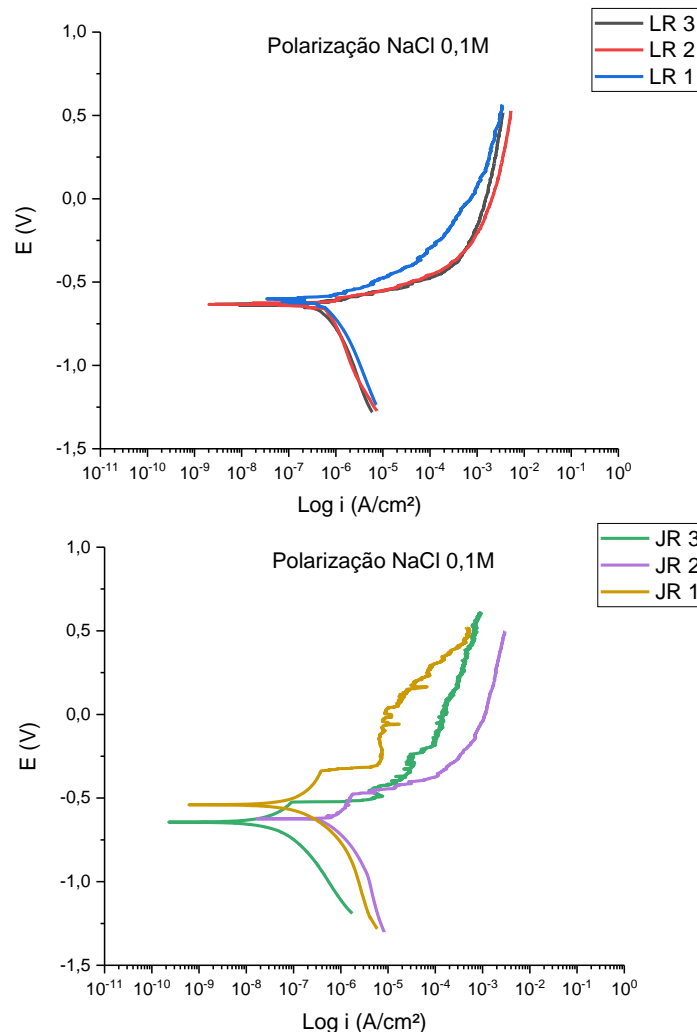


Figura 24: Gráfico de Polarização para as amostras lisas e jateadas com revestimento em triplicata.

A figura 26 apresenta os resultados obtidos para as amostras com revestimento e a amostra BL, uma vez que esta obteve melhores resultados de corrosão quando comparada à BJ. Pode-se observar o comportamento pouco distinto das 3 amostras. Nota-se que a amostra JR, a qual obteve maior ângulo de contato e maior impedância, apresentou também densidade de corrente de corrosão inferior às demais, indicando maior resistência a corrosão. No entanto, o valor do potencial de corrosão é semelhante para todas as amostras. Conclui-se que o revestimento influenciou positivamente na proteção do substrato diminuindo a densidade da corrente de corrosão das amostras JR e LR quando comparada com a amostra sem revestimento (BL).

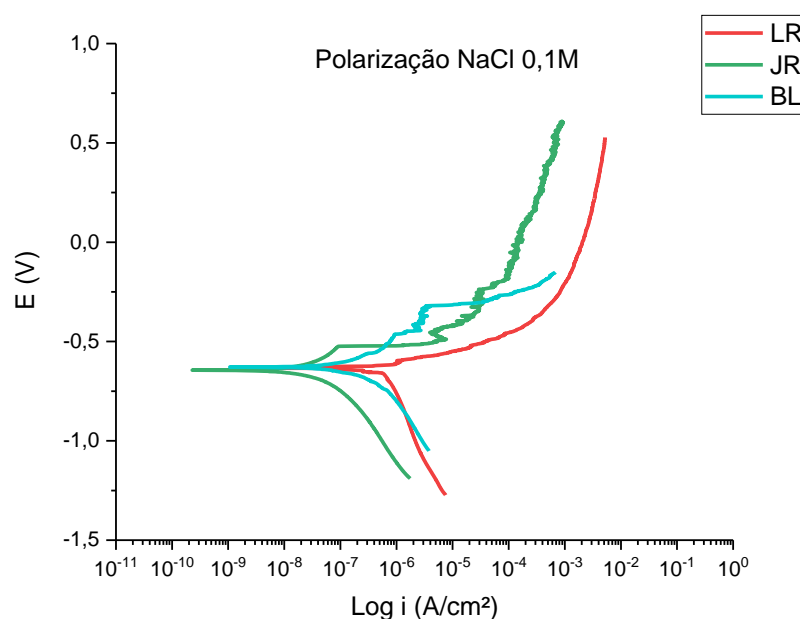


Figura 26: Gráfico de Polarização para as amostras com revestimento e lisa sem revestimento.

5.4 Câmara úmida

Os graus de corrosão observados no ensaio de câmara úmida são demonstrados em função do tempo na tabela 2. Os parâmetros de avaliação são B0, B1, B2, B3, B4 e B5, onde B significa corrosão branca e o número equivale à intensidade da corrosão, sendo B0 a amostra que sem nenhum ponto de corrosão. Observou-se desde a primeira verificação um grau elevado de corrosão nas amostras, com exceção da LR 1, o que pode ser resultado da melhor deposição do revestimento, deixando-a mais resistiva.

Apesar da elevada atividade de corrosão verificada durante o ensaio, pode-se observar que as amostras revestidas demonstraram comportamento estável, principalmente após 168h, obtendo-se melhores resultados quando comparadas às amostras brancas.

As verificações do ensaio iniciaram após 168h devido ao alto desempenho esperado do revestimento nas amostras, como no estudo de Sacilotto e Ferreira [18]. Devido à liga utilizada ter menor resistência à corrosão quando comparada ao aço inox, a corrosão nas amostras iniciou antecipadamente ao outro estudo.

Tabela 2: Ensaio de Câmara úmida, após 672h de ensaio, em substratos com e sem superfície modificada.

Tempo (h)	168h	226h	504h	672h
LR 1	B0	B3	B3	B3
LR 2	B3	B3	B3	B3
LR 3	B3	B4	B4	B4
JR 1	B3	B4	B4	B4
JR 2	B3	B4	B4	B4
JR 3	B3	B4	B4	B4
BL	B4	B4	B5	B5
BJ	B4	B5	B5	B5

5.5 Névoa Salina

Os graus de corrosão, observados durante 4 semanas, no ensaio de Névoa Salina, são demonstrados em função do tempo na tabela 3. Os parâmetros utilizados são iguais aos de câmara úmida. Pode-se notar, já desde a primeira verificação, acentuada corrosão nas amostras, apresentando maior intensidade de corrosão, grau B5, nas amostras LR 2, JR 2 e BJ.

Nota-se que, em 168 horas de ensaio, a amostra BJ apresentou corrosão branca grau B5, mais acentuada quando comparada a amostra BL. A presença de corrosão em substratos jateados pode ser fortemente influenciada pela irregularidade da superfície, tendo em vista a diferença entre os vales e picos, tornando-a mais suscetível ao desenvolvimento de corrosão.

Estudos demonstram resultados positivos em substratos metálicos revestidos por organossilanos quando analisados em ensaios de névoa salina [18]. A divergência nestes resultados pode ser em função da liga de Alumínio estudada neste trabalho, a qual apresenta baixo percentual de elemento de liga, fazendo com que a própria resistência da liga não seja elevada.

Tabela 3: Ensaio de Névoa Salina, após 672h de ensaio, em substratos com e sem superfície modificada.

Tempo (h)	168h	226h	504h	672h
LR 1	B4	B4	B4	B5
LR 2	B5	B5	B5	B5
LR 3	B3	B5	B5	B5
JR 1	B4	B4	B5	B5
JR 2	B5	B5	B5	B5
JR 3	B4	B4	B5	B5
BL	B3	B3	B3	B4
BJ	B5	B5	B5	B5

6. CONCLUSÕES

- A metodologia se mostrou eficiente no desenvolvimento de revestimentos hidrofóbicos em substratos de liga de alumínio AA5052 através da deposição de VTES por deposição eletroassistida.
- As amostras jateadas obtiveram ângulos de contato maiores em comparação às amostras lisas.
- As amostras jateadas com revestimento (JR) obtiveram maiores ângulos de contato, em média $108,8^\circ$, em relação às amostras lisas com revestimento, em média $82,36^\circ$, e consequentemente maiores resistências à corrosão.
- Devido ao processo de jateamento ser manual, acaba ocorrendo a formação de superfícies muito irregulares e heterogeneidade na mesma, dificultando na aplicabilidade de um revestimento uniforme.
- Ensaios de impedância e polarização demonstraram melhores resultados para as amostras jateadas em comparação às amostras lisas. No entanto, é difícil a reprodutibilidade das amostras.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados do presente estudo, trabalhos futuros poderão ser conduzidos seguindo as seguintes sugestões:

- Avaliar um novo método de jateamento para obter superfícies regulares;
- Obter rugosidade do material por métodos que não envolvam processos mecânicos;
- Avaliar por ensaios de perfilometria a homogeneidade da superfície.

8. REFERÊNCIAS

- [1] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, e M. G. S. Ferreira, "Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection", in *Intermetallic Matrix Composites*, Elsevier, 2018, p. 425–462.
- [2] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, e M. Saadawy, "Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1.0M sulphuric acid containing chloride ions", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 98, nº 2–3, p. 291–297, ago. 2006.
- [3] P. Sooksaen, O. Chulasinont, P. Janmat, e W. Thovasakul, "Chemical treatment on aluminum alloy for hydrophobic surfaces", *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, nº 5, p. 6528–6533, 2017.
- [4] S. Chandrasekaran, "In the Department of Chemical and Materials Engineering of the College of Engineering", p. 98.
- [5] P. Hansson, *Hydrophobic surfaces: effect of surface structure on wetting and interaction forces*. .
- [6] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, e M. I. Newton, "Progress in superhydrophobic surface development", *Soft Matter*, vol. 4, nº 2, p. 224–240, 2008.
- [7] W. Barthlott e C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces", *Planta*, vol. 202, nº 1, p. 1–8, 1997.
- [8] L.-K. Wu, L. Liu, J. Li, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, e C.-N. Cao, "Electrodeposition of cerium (III)-modified bis-[triethoxysilylpropyl]tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, nº 23, p. 3920–3926, ago. 2010.
- [9] W. J. van Ooij e D. Zhu, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on Al 2024-T3 Substrates", *CORROSION*, vol. 57, nº 5, p. 413–427, maio 2001.
- [10] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, e G. Trabanelli, "Inhibition of copper corrosion by silane coatings", *Corrosion Science*, vol. 46, nº 11, p. 2853–2865, nov. 2004.
- [11] V. Subramanian e W. J. van Ooij, "Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes", *CORROSION*, vol. 54, nº 3, p. 204–215, mar. 1998.
- [12] S. A. Mahadik, M. S. Kavale, S. K. Mukherjee, e A. V. Rao, "Transparent Superhydrophobic silica coatings on glass by sol–gel method", *Applied Surface Science*, vol. 257, nº 2, p. 333–339, nov. 2010.
- [13] P. C. R. Varma, P. Periyat, M. Oubaha, C. McDonagh, e B. Duffy, "Application of niobium enriched ormosils as thermally stable coatings for aerospace aluminium alloys", *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, nº 16, p. 3992–3998, maio 2011.
- [14] J.-G. Si e K.-P. WANG, "Analytic Solutions of a Second-Order Iterative Functional Differential Equation", p. 10.
- [15] J. Liang, Y. Hu, Y. Wu, e H. Chen, "Facile formation of superhydrophobic silica-based surface on aluminum substrate with tetraethylorthosilicate and vinyltriethoxysilane as co-precursor and its corrosion resistant performance in corrosive NaCl aqueous solution", *Surface and Coatings Technology*, vol. 240, p. 145–153, fev. 2014.

- [16] W. Stöber, A. Fink, e E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, nº 1, p. 62–69, jan. 1968.
- [17] B. Yin *et al.*, “Novel strategy in increasing stability and corrosion resistance for super-hydrophobic coating on aluminum alloy surfaces”, *Applied Surface Science*, vol. 258, nº 1, p. 580–585, out. 2011.
- [18] D. G. Sacilotto e J. Z. Ferreira, “INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 204 COM REVESTIMENTO HIDROFÓBICO”, *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, vol. 13, nº 2, p. 201–208, 2016.
- [19] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. M. Salvado, e M. G. S. Ferreira, “Corrosion protective properties of nanostructured sol–gel hybrid coatings to AA2024-T3”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, nº 9, p. 3084–3094, fev. 2006.
- [20] D. Zhu e W. J. van Ooij, “Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.”, *Corrosion Science*, vol. 45, nº 10, p. 2177–2197, out. 2003.
- [21] W. J. van Ooij *et al.*, “Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview”, *Tsinghua Science and Technology*, vol. 10, nº 6, p. 639–664, dez. 2005.
- [22] D. C. Corporation, “Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives”, p. 16.
- [23] A. D. Gabbardo, “Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado”, p. 98.
- [24] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, e Z. Kačarević-Popović, “Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane”, *Corrosion Science*, vol. 50, nº 7, p. 2078–2084, jul. 2008.
- [25] F. Deflorian, S. Rossi, e L. Fedrizzi, “Silane pre-treatments on copper and aluminium”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, nº 27, p. 6097–6103, ago. 2006.
- [26] D. Wang e G. P. Bierwagen, “Sol–gel coatings on metals for corrosion protection”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, nº 4, p. 327–338, mar. 2009.
- [27] I.-A. Ciobotaru, I. Maior, D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, S. Caprarescu, e I.-E. Ciobotaru, “The determination of the optimum hydrolysis time for silane films deposition”, *Applied Surface Science*, vol. 371, p. 275–280, maio 2016.
- [28] A. Franquet *et al.*, “Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry”, *Thin Solid Films*, vol. 384, nº 1, p. 37–45, mar. 2001.
- [29] E. P. Plueddemann, “Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 1, nº 6, p. 305–310, out. 1981.
- [30] V. Palanivel, D. Zhu, e W. J. van Ooij, “Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 47, nº 3–4, p. 384–392, set. 2003.
- [31] R. Shacham, D. Avnir, e D. Mandler, “Electrodeposition of Methylated Sol-Gel Films on Conducting Surfaces”, *Advanced Materials*, vol. 11, nº 5, p. 384–388, mar. 1999.
- [32] K. C. Camargo e P. Alegre, “Filmes Superhidrofóbicos e Antirrefletores em Largo Espectro”, p. 97.

- [33] N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, e R. Boukherroub, "Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces", *Nanoscale Research Letters*, vol. 2, nº 12, p. 577–596, dez. 2007.
- [34] S. Subhash Latthe, A. Basavraj Gurav, C. Shridhar Maruti, e R. Shrikant Vhatkar, "Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review", *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol. 02, nº 02, p. 76–94, 2012.
- [35] J. R. D. COSTA, "A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS", p. 61.
- [36] L. Gao e T. J. McCarthy, "Contact Angle Hysteresis Explained", *Langmuir*, vol. 22, nº 14, p. 6234–6237, jul. 2006.
- [37] V. B. Moreira, "Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos", p. 102.